

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKÉWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

D5 AF

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : 2 728 143
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : 94 15193

(51) Int Cl⁸ : A 01 N 59/00000, A 61 L 2/18(A 01 N 59/00000,
37:02000, 59:26000)

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 16.12.94.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : SODIFRA — FR.

(72) Inventeur(s) : ELHAIK ALAIN.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 21.06.96 Bulletin 96/25.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : CABINET FEDIT LORiot.

(54) COMPOSITION AQUEUSE A BASE DE H₂O₂, ACIDES ET AG, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION
DANS LE DOMAINE DE LA DESINFECTION ET/OU DE L'HYGIENE.

(57) La présente invention concerne une composition
aqueuse désinfectante comprenant:

(A) une quantité inférieure ou égale à 60% en poids de
H₂O₂ par rapport au poids total de ladite composition;

(B) un mélange RCO₂H/RCO₂H où R est méthyle ou
éthyle comme indiqué ci-dessus, ledit mélange intervenant
selon une quantité telle que le rapport pondéral dudit mé-
lange au peroxyde d'hydrogène soit compris entre 0,15/1
et 0,85/1;

(C) un composant d'argent en tant que source d'ions Ag⁺,
choisi parmi l'ensemble constitué par les sels et complexes
d'argent, ledit composant d'argent intervenant selon une
quantité telle que le rapport pondéral dudit composant d'ar-
gent au peroxyde d'hydrogène soit compris entre 0,0005/1
et 0,015/1;

(D) un agent stabilisant intervenant selon une quantité
telle que le rapport pondéral dudit agent stabilisant au pe-
roxyde d'hydrogène soit compris entre 0,0005/1 et 0,025/1;
et, de l'eau en complément jusqu'à 100% en poids.

Elle concerne également le procédé de préparation et
l'utilisation de ladite composition.

FR 2 728 143 - A1



**Composition aqueuse à base de H₂O₂, acides et Ag, procédé de
préparation et utilisation dans le domaine de la désinfection
et/ou de l'hygiène**

5

Domaine de l'invention

La présente invention a trait à une composition aqueuse désinfectante à base de H₂O₂, acides et Ag, en tant que produit industriel nouveau.

10

Elle concerne également le procédé de préparation et l'utilisation de cette composition dans le domaine de la désinfection et/ou de l'hygiène, notamment pour désinfecter ou stériliser les locaux hospitaliers et industriels, les surfaces de divers matériaux, les réservoirs, les conduites, les récoltes, les aliments et l'eau de boisson.

15

Art antérieur

Dans le domaine de la désinfection on connaît plusieurs solutions techniques faisant appel à H₂O₂ : les unes mettent en oeuvre une composition aqueuse contenant H₂O₂, un peroxyacide carboxylique (RCO₃H, où R est un groupe alkyle en C₁-C₂) et l'acide carboxylique (RCO₂H) correspondant, les autres mettent en oeuvre une composition aqueuse contenant H₂O₂ et de l'argent sous forme de sel ou de complexe.

Ainsi, on connaît de EP-A-0 370 850 une composition aqueuse comprenant H₂O₂ (6-8 % en poids par rapport au poids total de ladite composition), CH₃CO₃H (0,1 à 1 % en poids) et CH₃CO₂H (2 à 10 % en poids), en tant qu'agent d'hygiène pour la désinfection du matériel d'hémodialyse ; cette composition est susceptible d'être diluée avec de l'eau avant utilisation.

De EP-A-0 193 416 on connaît une composition aqueuse comprenant H₂O₂ (1 à 8 % en poids), CH₃CO₃H (0,005 à 0,1 % en poids) et CH₃CO₂H en quantité nécessaire pour atteindre l'équilibre du système selon la réaction :

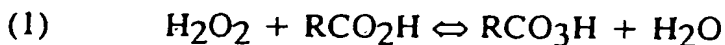


35 pour aseptiser des lentilles cornéennes de contact.

De l'exemple unique de EP-B-0 087 343 (voir colonne 6 en haut) on connaît une composition aqueuse comprenant H_2O_2 (19,9 % en poids), CH_3CO_3H (2 % en poids), CH_3CO_2H (6,1 % en poids), HNO_3 (8,0 % en poids) intervenant en tant que moyen conservateur, acide hydroxy-
5 éthanedisphosphonique (0,3 % en poids) intervenant en tant qu'agent stabilisant et/ou agent anticorrosion et H_2O (63,7 % en poids), cette composition étant présentée en tant que produit désinfectant moins corrosif vis-à-vis des métaux (notamment l'acier) que l'eau de Javel, d'une part, et l'acide CH_3CO_3H , d'autre part.

10 De FR-A-2 321 302 on connaît une composition aqueuse comprenant H_2O_2 (25-40 % en poids), RCO_3H [et/ou RCO_2H] (0,5-20 % en poids), acide phosphonique (0,25-10 % en poids) et H_2O (en complément jusqu'à 100 % en poids), en tant que produit microbicide, le rapport molaire H_2O_2/RCO_3H étant supérieur ou égal à 2/1 et mieux compris entre 3/1 et
15 50/1. Le composant acide phosphonique, qui est présent dans la composition aqueuse selon FR-A-2 321 302, est un composé acide hydroxyalkylpolyphosphonique, acide aminoalkylpolyphosphonique, acide polyaminoalkylène-polyphosphonique ou un sel de Na, K, ammonium ou ω -hydroxyalkylammonium, ce composant acide phosphonique intervenant
20 principalement en tant qu'agent anticorrosion.

On sait que la préparation d'un peroxyacide carboxylique met en oeuvre la réaction (1) :



et que pour stabiliser les solutions aqueuses concentrées en RCO_3H il est
25 recommandé, notamment par FR-A-2 309 531, FR-A-2 321 301 et EP-A-0 024 219, d'incorporer H_2O_2 dans lesdites compositions. En pratique quand on a un composé acide RCO_3H en solution aqueuse, on obtient dans le temps une composition aqueuse comprenant un mélange de H_2O_2 , RCO_3H et RCO_2H , eu égard à la réaction d'équilibre (1) précitée.

30 D'un autre côté, de US-A-3 035 698 on connaît une composition aqueuse comprenant H_2O_2 et des ions Ag^+ , en tant que produit désinfectant. Cependant, quand dans le mélange aqueux $H_2O_2 + Ag^+$ le peroxyde d'hydrogène est concentré, il existe un risque important d'explosion. Pour limiter ce risque, FR-A-2 597 347 envisage une technique
35 de préparation mettant en oeuvre l'utilisation d'un acide minéral fort

(notamment l'acide phosphorique, l'acide nitrique, l'acide bromhydrique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou l'acide borique) et d'un acide organique stabilisant (notamment l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide 6-acétamidohexanoïque, l'acide hippurique ou l'acide acétyloxybenzoïque).

Plus précisément, le procédé de préparation d'un concentré aqueux contenant H_2O_2 et Ag^+ comprend, selon FR-A-2 597 347, les étapes suivantes :

- le mélange d'un acide minéral fort ($pH \leq 1,6$) avec un sel d'argent ou un complexe d'argent, à une température de $50-60^\circ C$, le rapport molaire acide minéral fort/composant argent étant supérieur ou égal à 1 ;
- le refroidissement du mélange résultant à une température de $25-30^\circ C$ et l'ajout d'un acide organique stabilisant avec éventuellement de la gélatine ; et,
- l'incorporation de H_2O_2 dans le mélange résultant.

Il se trouve que les solutions techniques antérieures, qui mettent en oeuvre une composition aqueuse comprenant le mélange $H_2O_2 + RCO_3H + RCO_2H$ ou le mélange $H_2O_2 + Ag^+$, ont un effet désinfectant (bactéricide, fongicide, virucide, algicide ou parasiticide) insuffisant. On a en particulier observé ce qui suit.

(α) Quand on projette par nébulisation des compositions aqueuses conformes auxdites solutions techniques antérieures dans des espaces clos contenant des souches néfastes ou indésirables, la différence entre le logarithme décimal de la concentration desdites souches à l'instant $T = 0$ et le logarithme décimal de la concentration des mêmes souches à l'instant $T = 2h$ n'est pas toujours supérieure ou égale à 3 pour les moisissures ni supérieure ou égale à 4 pour les bactéries.

En d'autres termes, si $[S]_{T=0}$ est la concentration (nombre de germes par ml) d'une souche donnée à l'instant $T=0$ et $[S]_{T=2h}$ celle de la même souche à l'instant $T=2h$ après exposition de 2 h à une composition aqueuse nébulisée, les solutions techniques antérieures conduisent à un résultat (ΔR) donné par la relation

$$(2) \quad \Delta R = \log_{10}([S]_{T=0}) - \log_{10}([S]_{T=2h})$$

tel que, bien souvent,

$\Delta R \leq 3$ pour les moisissures, et

$\Delta R \leq 4$ pour les bactéries.

- (β) Il existe des souches, notamment des souches de *Penicillium verrucosum*, qui résistent aux compositions aqueuses des solutions techniques antérieures comprenant un mélange $H_2O_2 + RCO_3H$ (notamment CH_3CO_3H) + RCO_2H (notamment CH_3CO_2H) ou un mélange $H_2O_2 + Ag^+$.

But de l'invention

- Selon un premier aspect de l'invention, on se propose de fournir une nouvelle solution technique permettant de pallier aux inconvénients précités des solutions techniques antérieures. Cette nouvelle solution technique fait appel à une composition aqueuse comprenant un mélange $H_2O_2 + RCO_3H + RCO_2H + Ag^+$, ledit mélange permettant d'obtenir notamment par nébulisation dans une enceinte close une valeur ΔR supérieure à 3 pour les moisissures et supérieure à 4 pour les bactéries, après 2 h d'exposition.

- Selon un second aspect de l'invention, on se propose de fournir, selon ladite solution technique, une composition aqueuse désinfectante comprenant un mélange de H_2O_2 , RCO_3H (où R est éthyle ou mieux méthyle), RCO_2H (où R est défini comme indiqué ci-dessus), Ag (sous forme de sel ou de complexe, en tant que source d'ions Ag^+) et H_3PO_4 , dans laquelle les quatre composants peroxyde d'hydrogène, peroxyacide carboxylique, acide carboxylique correspondant audit peroxyacide carboxylique et Ag^+ présentent une synergie en ce qui concerne les propriétés désinfectantes.

Selon un troisième aspect de l'invention, on se propose de fournir un procédé pour la préparation de ladite composition aqueuse désinfectante.

- Selon encore un autre aspect de l'invention, on se propose d'utiliser ladite composition aqueuse désinfectante pour désinfecter et/ou "stériliser à froid" notamment ou à la température ambiante (10-25°C) les enceintes closes (les locaux hospitaliers, agricoles, industriels, ménagers ou de transport), les surfaces de divers matériaux, les instruments, les réservoirs, les conduites de liquide, les aliments et l'eau de boisson.

Objet de l'invention

Conformément à la nouvelle solution technique de l'invention, on préconise une composition aqueuse désinfectante, ladite composition, qui contient H_2O_2 , un mélange RCO_3H/RCO_2H où R est méthyle ou éthyle, et un composant d'argent, étant caractérisée en ce qu'elle comprend :

- (A) une quantité inférieure ou égale à 60 % en poids de H_2O_2 par rapport au poids total de ladite composition ;
 - (B) un mélange RCO_3H/RCO_2H où R est méthyle ou éthyle comme indiqué ci-dessus, ledit mélange intervenant selon une quantité telle que le rapport pondéral dudit mélange au peroxyde d'hydrogène soit compris entre 0,15/1 et 0,85/1 ;
 - (C) un composant d'argent, en tant que source d'ions Ag^+ , choisi parmi l'ensemble constitué par les sels et complexes d'argent, ledit composant d'argent intervenant selon une quantité telle que le rapport pondéral dudit composant d'argent au peroxyde d'hydrogène soit compris entre 0,0005/1 et 0,015/1 ;
 - (D) un agent stabilisant intervenant selon une quantité telle que le rapport pondéral dudit agent stabilisant au peroxyde d'hydrogène soit compris entre 0,0005/1 et 0,025/1 ; et,
- de l'eau en complément jusqu'à 100 % en poids.

Le procédé de préparation de ladite composition aqueuse désinfectante selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à

- (1°) préparer une solution aqueuse du composant d'argent, qui intervient comme source d'ions Ag^+ ;
- (2°) introduire dans ladite solution résultante, ainsi obtenue, l'agent stabilisant ;
- (3°) introduire ladite solution résultante, ainsi obtenue, dans l'eau oxygénée ou introduire l'eau oxygénée dans ladite solution résultante ;
- (4°) introduire dans ladite solution résultante, ainsi obtenue, une substance acide choisie parmi l'ensemble constitué par RCO_3H , RCO_2H et leurs mélanges $RCO_3H + RCO_2H$;

- (5°) laisser reposer ladite solution résultante, ainsi obtenue, jusqu'à ce que l'équilibre $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{RCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{RCO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ soit établi ;
et,
(6°) compléter jusqu'à 100 % en poids avec de l'eau.

5

L'utilisation de la composition aqueuse désinfectante selon l'invention comprend

- (i) un traitement en surface ou en volume du produit à désinfecter ou décontaminer, à une température comprise entre 0°C et 50°C, de
10 préférence à la température ambiante (RT) dans la plage de 10°C à 25°C, avec ladite composition aqueuse désinfectante éventuellement diluée, puis
(ii) le séchage dudit produit ainsi traité.

Le produit à désinfecter comprend notamment les enceintes closes
15 (en particulier les locaux hospitaliers, agricoles et industriels), les surfaces de divers matériaux, les instruments, les réservoirs, les conduites (notamment les conduites de liquides aqueux tels que eau, lait, bière, jus de fruit), les aliments, les récoltes, les cultures de plein champ ou de serre et l'eau de boisson.

20 *Description détaillée de l'invention*

Dans ce qui suit, sauf indications contraires, les quantités respectives de la composition aqueuse désinfectante selon l'invention sont exprimées en % en poids, et les dilutions de ladite composition sont exprimées en volume par rapport au volume de la composition diluée
25 résultante.

D'une manière générale la composition aqueuse désinfectante selon l'invention contient une teneur en H_2O_2 qui est inférieure ou égale à 60 % en poids par rapport au poids de ladite composition. Pour ladite composition aqueuse, la dose antibactérienne la plus faible qui a été testée est
30 celle qui correspond à une dilution finale de $5/10^7$ (contenant 0,000025 % en poids de H_2O_2) ; à cette dose la composition selon l'invention fournit (dans le domaine de la balnéothérapie) une protection antibactérienne pendant au moins 48 h.

En conséquence, dans sa plus grande généralité, la présente invention préconise une composition comprenant 0,1 à 60 % en poids de H_2O_2 et qui peut être diluée le moment venu lors de l'emploi.

Le peroxyde d'hydrogène soulève des difficultés sur le plan du transport, quand on fait appel à de l'eau oxygénée ayant une forte teneur en H_2O_2 , par exemple une teneur en H_2O_2 supérieure à 16 % ou à 8 % en poids en fonction des réglementations de plusieurs états. Si d'un point de vue pratique on a intérêt à utiliser comme matière première une eau oxygénée contenant 50 à 70 % en poids de H_2O_2 , il est plutôt préférable que la composition aqueuse désinfectante selon l'invention ait une teneur inférieure ou égale à 8 % en poids de H_2O_2 afin d'éviter des conditionnements spéciaux avec évent, conformes aux réglementations nationales contraignantes en matière de transport et qui nécessitent un personnel qualifié au niveau de l'utilisation.

De façon pratique, la composition aqueuse désinfectante selon l'invention comprendra une teneur en H_2O_2 de l'ordre de 7,5-8 % en poids et sera diluée, au moment de l'emploi, avec de l'eau jusqu'à notamment une concentration finale en H_2O_2 comprise entre 0,0000025 et 4 % en poids.

En variante, il est possible de commercialiser une composition aqueuse désinfectante prédiluée éventuellement, qui est stabilisée et contient 1,5 à 8 % en poids de H_2O_2 , prête à l'emploi pour l'utilisateur et conservant son efficacité pendant au moins 2 ans.

De façon pratique, la composition aqueuse désinfectante selon l'invention renfermera avantageusement 7,5 à 8 % en poids de H_2O_2 et sera, le cas échéant, diluée avec H_2O par l'utilisateur.

Les quantités respectives de RCO_3H et RCO_2H dans le mélange RCO_3H/RCO_2H ne sont pas critiques. Eu égard à la réaction d'équilibre (1) ci-dessus, il suffit d'avoir en contact dans H_2O soit H_2O_2 et RCO_3H soit H_2O_2 et RCO_2H pour obtenir un mélange ternaire $H_2O_2 + RCO_3H + RCO_2H$, dès lors que H_2O_2 est en excès par rapport au couple RCO_3H/RCO_2H . Aussi il suffit en quelque sorte d'incorporer

(i) RCO_2H en présence de H_2O_2 , ou

(ii) RCO_3H (qui à l'état concentré contient généralement H_2O_2 et RCO_2H selon les documents FR-A-2 321 301 et FR-A-2 321 302 précités),

dans H_2O , pour obtenir à l'équilibre l'ensemble $H_2O_2 + RCO_3H + RCO_2H$.

Dans la composition aqueuse désinfectante selon l'invention, le rapport pondéral du mélange RCO_3H/RCO_2H au peroxyde d'hydrogène est
5 compris entre 0,15/1 et 0,85/1. En pratique ce rapport pondéral sera avantageusement compris entre 0,5/1 et 0,7/1.

D'une manière générale, on préfère le couple CH_3CO_3H/CH_3CO_2H (i.e. $R =$ méthyle) au couple $CH_3CH_2CO_3H/CH_3CH_2CO_2H$ (i.e. $R =$ éthyle) dès lors que le premier couple est plus actif que le second
10 en tant que moyen désinfectant dans la composition aqueuse selon l'invention.

Le composant d'argent que l'on préconise sera, selon un ordre de préférence croissant, un complexe d'argent, un sel d'argent avec un acide organique (notamment CH_3CO_2Ag) ou un sel d'argent avec un acide
15 minéral (notamment Ag_2SO_4 et mieux $AgNO_3$).

Les oxydes d'argent Ag_2O et AgO ne conviennent pas en ce sens qu'ils ne sont pas hydrosolubles. Si on utilisait Ag_2O et/ou AgO , il faudrait d'abord les solubiliser au moyen d'une quantité relativement importante d'une base forte ($NaOH$ ou KOH) puis augmenter les quantités initiales du
20 mélange RCO_3H/RCO_2H (composant B ci-dessus), d'une part, et celles du stabilisant acide (composant D ci-dessus), d'autre part, afin (α) de neutraliser ladite base forte et (β) avoir les quantités requises des composants B et D dans la composition aqueuse désinfectante.

Dans la composition aqueuse désinfectante selon l'invention, le rapport pondéral du composant d'argent au peroxyde d'hydrogène est
25 compris entre 0,0005/1 et 0,015/1. De façon pratique, ce rapport pondéral sera avantageusement compris entre 0,0008/1 et 0,005/1 et mieux de l'ordre de 0,001/1.

L'agent stabilisant, qui intervient pour (i) protéger H_2O_2 et les
30 ions Ag^+ lors de la préparation de la composition aqueuse désinfectante selon l'invention et éviter tout risque d'explosion, notamment à partir de solutions concentrées en H_2O_2 et Ag^+ , et (ii) conserver les concentrations requises en H_2O_2 , CH_3CO_3H et Ag^+ dans ladite composition jusqu'au moment de l'emploi, est choisi parmi l'ensemble constitué par les acides
35 minéraux et organiques. Parmi ces acides les plus efficaces sont les acides

minéraux forts, le plus intéressant étant ici H_3PO_4 qui est tout particulièrement préféré.

Dans la composition aqueuse désinfectante selon l'invention, le rapport pondéral de l'agent stabilisant au peroxyde d'hydrogène est compris
5 entre 0,0005/l et 0,025/l. De façon pratique, ce rapport pondéral sera avantageusement compris entre 0,0008/l et 0,005/l et mieux de l'ordre de 0,001/l.

Selon l'invention, l'on recommande de façon avantageuse d'utiliser une quantité d'agent stabilisant sensiblement identique ou
10 légèrement supérieure à celle du composant d'argent.

La composition aqueuse désinfectante selon l'invention peut en outre contenir au moins un des composants choisis parmi l'ensemble constitué par les

- (E) agent tensioactif ;
- 15 (F) agent anticorrosion ; et,
- (G) parfum.

L'agent tensioactif qui intervient ici est (i) un composé tensioactif ionique ou non-ionique convenant pour contact alimentaire et le cas échéant convenant pour administration orale avec l'eau de boisson à la dose
20 considérée d'utilisation, ou (ii) un mélange de tels composés.

Parmi les produits qui conviennent à cet effet, on peut notamment mentionner les alkylbenzènesulfonates, alkylsulfates et alcanesulfonates de métaux alcalino-terreux et (de préférence) de métaux alcalins (en particulier Na ou K), ainsi que les esters alkyliques de l'acide phosphorique
25 polyoxyéthylénés et leurs mélanges.

Dans la composition aqueuse désinfectante selon l'invention, le rapport pondéral de l'agent tensioactif au peroxyde d'hydrogène est compris entre 0,00005/l et 0,01/l. De façon pratique, ce rapport pondéral sera avantageusement de l'ordre de 0,005/l.

Il est recommandé d'incorporer dans la composition aqueuse désinfectante selon l'invention un agent anticorrosion qui, à la dose utilisée, convient pour contact alimentaire et/ou administration orale avec l'eau de boisson. En tant qu'agent anticorrosion utilisable à cet effet, on peut signaler notamment les acides aminophosphoniques décrits dans FR-A-2 321 302
35 précité, leurs sels de sodium, de potassium, d'ammonium et d'alcanolamine,

et leurs mélanges. Sont particulièrement adaptés à la composition aqueuse désinfectante selon l'invention les acides hydroxyéthanedisphosphonique, diméthylaminométhanedisphosphonique, éthylènediamino-tétrakis(méthylène-phosphonique), leurs sels de Na, K, NH_4^+ ou alcanolamine et leurs
5 mélanges. Convient également en tant qu'agent anticorrosion le 1,2,3-benzotriazole.

En pratique l'agent anticorrosion sera présent dans la composition aqueuse désinfectante selon l'invention à une concentration faible. Quand il est présent, ledit agent anticorrosion interviendra notamment selon une
10 quantité telle que le rapport pondéral dudit agent anticorrosion au peroxyde d'hydrogène soit compris entre 0,00005/1 et 0,03/1, et de préférence entre 0,001/1 et 0,005/1. Comme la composition aqueuse désinfectante selon l'invention renferme des substances acides corrosives, à savoir RCO_3H , RCO_2H et le composant acide stabilisant du point D (H_3PO_4), il est
15 important de limiter la corrosion de telle façon que la vitesse de corrosion d'articles en acier ou en cuivre soumis à 200 cycles d'immersion dans la composition aqueuse désinfectante selon l'invention puis séchage (sans rinçage) ou à 200 cycles de nébulisation avec ladite composition puis séchage à 15-35°C (étuve ou courant d'air purifié ; sans rinçage à l'eau) soit
20 inférieure à 50 $\mu\text{m}/\text{an}$.

En effet, comme la corrosion des surfaces métalliques se traduit principalement par un phénomène dit de "piqûres", il est essentiel d'éviter la formation desdites piquûres où se logeraient et se développeraient les germes que l'on veut éradiquer.

25 Le composant parfum du point (G) interviendra dans la composition aqueuse désinfectante selon une quantité inférieure ou égale à celle de l'agent anticorrosion du point (F).

L'eau qui entre dans la composition désinfectante selon l'invention est une eau purifiée, à savoir de l'eau distillée, de l'eau déminéralisée ou
30 mieux de l'eau désionisée. De façon avantageuse, l'eau désionisée sera ici une eau ayant une résistivité supérieure à $10^5 \Omega/\text{cm}$ et mieux supérieure à $10^6 \Omega/\text{cm}$.

L'eau utilisée pour les éventuelles dilutions de ladite la composition désinfectante selon l'invention sera avantageusement de l'eau
35 purifiée comme indiqué ci-dessus.

Le pH de la composition aqueuse selon l'invention est (avant utilisation) en général compris entre 1,5 et 4. Il est régulé au moyen du composant D préféré H_3PO_4 .

- On préconise en particulier une composition aqueuse désinfectante
- 5 qui comprend
- (A) 1,5 à 8 % en poids de H_2O_2 ;
 - (B) 0,75 à 5,6 % en poids d'un mélange de RCO_3H et de RCO_2H où R est éthyle ou mieux méthyle ;
 - (C) 0,0012 à 0,04 % en poids d'un composant d'argent choisi parmi
 - 10 les complexes et les sels d'argent en tant que source d'ions Ag^+ ;
 - (D) 0,0012 à 0,04 % en poids de H_3PO_4 ;
 - (E) le cas échéant 0,0075 à 0,04 % en poids d'agent tensioactif ;
 - (F) le cas échéant 0,003 à 0,04 % en poids d'agent anticorrosion ;
 - (G) le cas échéant un parfum ; et,
 - 15 de l'eau distillée, déminéralisée ou désionisée en complément jusqu'à 100 % en poids.

- On préconise plus particulièrement une solution mère ayant une teneur en H_2O_2 de l'ordre de 7,5-8 % en poids. Cette solution mère renferme
- 20 (A) 7,5-8 % en poids de H_2O_2 ;
 - (B) 4,5 à 4,8 % en poids d'un mélange $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$;
 - (C) 0,008 % en poids de AgNO_3 ;
 - (D) 0,008 % en poids de H_3PO_4 ; et,
 - de l'eau distillée, déminéralisée ou désionisée en complément jusqu'à 100 %
 - 25 en poids.

- Ladite solution mère est ensuite utilisée
- soit telle quelle ou diluée avec de l'eau purifiée jusqu'à une teneur en H_2O_2 de 1,5 à 4 % en poids ;
 - soit complétée en composants (E), (F) et /ou (G), puis si
 - 30 nécessaire diluée avec de l'eau purifiée jusqu'à une teneur en H_2O_2 de 1,5 à 4 % en poids ;
 - soit complétée en mélange (B) $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ jusqu'à ce que ledit mélange soit à une teneur dans la composition aqueuse désinfectante de 5,6 % en poids, la composition résultante étant ensuite, si
 - 35 nécessaire, diluée avec de l'eau purifiée comme indiqué ci-dessus ;

- soit complétée en mélange (B), d'une part, et en composants (E), (F) et/ou (G), d'autre part, puis le cas échéant diluée avec de l'eau comme indiqué ci-dessus.

Lors de la mise en oeuvre du procédé de préparation visé ci-dessus dans le chapitre "objet de l'invention", les étapes (1°) et surtout (2°) à (4°) et (6°) sont réalisées sous agitation. En pratique, les étapes (3°) et (4°) sont effectuées à une température inférieure ou égale à 30°C, et de préférence à une température inférieure ou égale à 25°C ; et l'étape (2°) est réalisée à une température inférieure ou égale à 60°C.

10 A l'étape (1°), la source d'ions Ag^+ sera de préférence AgNO_3 .
A l'étape (2°), on pourra utiliser comme agent stabilisant une solution aqueuse concentrée d'acide phosphorique, en particulier une solution du commerce contenant 85 % en poids de H_3PO_4 .

15 A l'étape (3°), l'on fait appel à de l'eau oxygénée ayant une teneur en H_2O_2 supérieure à 8 % en poids et inférieure ou égale à 70 % en poids ; on introduit soit la solution obtenue à l'étape (2°) dans ladite eau oxygénée, soit ladite eau oxygénée dans la solution obtenue à l'étape (2°), chacune des ces introductions est faite lentement (notamment à raison de 1 à 5 litres de solution introduite en 20-60 minutes) sous agitation et en
20 refroidissant à une température inférieure ou égale à 30°C et de préférence à une température inférieure ou égale à 25°C.

A l'étape (4°) on introduit la substance acide (RCO_3H , RCO_2H ou le mélange $\text{RCO}_3\text{H} + \text{RCO}_2\text{H}$) dans la solution obtenue à l'issue de l'étape (3°), dans les mêmes conditions qu'à ladite étape (3°) en ce qui
25 concerne la vitesse d'introduction, la température et l'agitation.

A l'étape (5°) on laisse reposer la solution obtenue à l'issue de l'étape (4°), à une température inférieure ou égale à 30°C et de préférence à une température inférieure ou égale à 25°C, pendant 48 h environ pour que l'équilibre de l'équation (1) s'établisse. De façon avantageuse, l'étape (5°)
30 est réalisée à l'obscurité.

Comme indiqué ci-dessus l'eau utilisée pour la préparation de la composition aqueuse désinfectante selon l'invention, notamment aux étapes (1°) et (6°), est de l'eau purifiée, c'est-à-dire de l'eau distillée, déminéralisée ou désionisée.

Les composants (E), (F) et/ou (G) sont introduits de façon appropriée depuis la mise en oeuvre de l'étape (1°) jusqu'à la mise en oeuvre de l'étape (6°). En variante, chacun de ces ingrédients peut être incorporé à l'issue de l'étape (6°).

5 Pour la préparation de la solution mère précitée, contenant 7,5-8 % en poids de H_2O_2 , on met en oeuvre un procédé particulier qui comprend les étapes consistant à :

10 (1°) préparer une solution de $AgNO_3$ dans une portion de la quantité d'eau totale requise pour réaliser ladite composition aqueuse désinfectante ;

(2°) introduire dans la solution résultante ainsi obtenue une solution aqueuse d'acide phosphorique contenant 85 % en poids de H_3PO_4 ;

15 (3°) introduire la solution résultante, ainsi obtenue, dans une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène contenant 50 à 60 % en poids de H_2O_2 , sous agitation, à une température comprise entre 0°C et 25°C et mieux à une température comprise entre 4°C et 15°C, et avec un débit d'introduction de la solution obtenue à l'étape (2°) compris entre 3 et 6 l/h ;

20 (4°) introduire dans la solution résultante, ainsi obtenue, la substance acide CH_3CO_2H , sous agitation, à une température comprise entre 0°C et 25°C et mieux à une température comprise entre 4°C et 15°C, et avec un débit d'introduction de la substance acide CH_3CO_2H compris entre 3 et 6 l/h ;

25 (5°) laisser reposer la solution résultante, ainsi obtenue, pendant 48 h, à l'obscurité à une température comprise entre 0°C et 25°C et mieux à une température comprise entre 4°C et 15°C, pour que l'équilibre



30 s'établisse, et.

(6°) ajouter l'eau restante pour compléter jusqu'à 100 % en poids.

A l'étape (4°) de la préparation de la composition mère, l'acide peut être introduit sous forme de solution aqueuse.

35 D'une manière générale, la composition aqueuse désinfectante selon l'invention est utilisée (i) telle qu'elle est préparée, ou (ii) à raison d'au

moins 5 ml de ladite composition pour un volume de 1 m³ ou une surface de 1 m² à traiter, ladite composition étant le cas échéant diluée.

En ce qui concerne l'utilisation de la composition aqueuse désinfectante selon l'invention, on préconise plus particulièrement :

- 5 (α) l'immersion du produit à traiter (qui a été de façon avantageuse préalablement lavé) dans une composition aqueuse désinfectante contenant 1,5 à 4 % en poids de H₂O₂ ;
- (β) la nébulisation sur une surface à traiter (c'est le cas des cultures de plein champ) d'une composition aqueuse désinfectante
10 contenant 2 à 4 % en poids de H₂O₂, à raison de 5 à 20 litres de ladite composition par hectare ;
- (γ) la nébulisation sur un volume à traiter (c'est le cas des récoltes alimentaires en silo) d'une composition aqueuse désinfectante
15 contenant 2 à 8 % en poids de H₂O₂, à raison de 0,5 à 4 litres de ladite composition par m³ ; ou,
- (δ) l'incorporation dans l'eau à traiter (c'est notamment le cas de l'eau des piscines ou de l'eau de boisson) d'une composition
20 aqueuse désinfectante contenant 16 à 50 % en poids de H₂O₂, à raison de 5 à 150 ml de ladite composition pour 1 m³ d'eau à traiter (les 5 à 150 ml correspondent à une concentration finale d'utilisation de 0,00008 % en poids à 0,0075 % en poids de H₂O₂) ; en particulier, pour la désinfection de l'eau de boisson, on utilisera environ 20 ml/m³ (soit une concentration finale d'utilisation de l'ordre 0,001 % en poids de H₂O₂).
- 25 La composition aqueuse désinfectante selon l'invention est notamment utile pour :
 - (a) la désinfection et l'hygiène des locaux hospitaliers et des locaux industriels (laiteries, fromageries, malteries, brasseries, serres, étables, poulaillers, écuries, chaînes de conditionnements
30 d'aliments, de boissons ou de médicaments, intérieurs d'avions et de bateaux) et du contenu desdits locaux, notamment le matériel ou les instruments équipant ou utilisés dans lesdits locaux ;
 - (b) la désinfection et l'hygiène des réservoirs (notamment les silos) et conduites destinés à recevoir des produits liquides ou solides tels
35 que les denrées alimentaires (sucre, thé, café, céréales, boissons) ;

- (c) la désinfection et l'hygiène des piscines et du contenu des réservoirs et conduites précités ;
(d) la désinfection de l'eau de boisson ; ou,
(e) la protection des cultures de plein champ (céréales, tomates, forêts, bananeraies, vergers, etc.) ;
5 eu égard à ses propriétés bactéricides, fongicides, sporicides, virucides et antiparasitaires.

Meilleur mode

- Le meilleur de mise en oeuvre de l'invention consiste à faire appel
10 à une composition mère contenant comme indiqué ci-dessus :
(A) 7,5-8 % en poids de H_2O_2 ;
(B) 4,5 à 4,8 % en poids d'un mélange $CH_3CO_3H + CH_3CO_2H$;
(C) 0,008 % en poids de $AgNO_3$;
(D) 0,008 % en poids de H_3PO_4 ; et,
15 de l'eau distillée, déminéralisée ou désionisée en complément jusqu'à 100 % en poids.

Cette composition mère étant ensuite complétée avec les composants (E), (F) et/ou (G) précités et, le cas échéant, les composants (B), (C) ou (D).

- 20 D'autres avantages et caractéristiques de l'invention seront mieux compris à la lecture qui va suivre de la description d'exemples de réalisation et d'essais comparatifs. Bien entendu l'ensemble de ces éléments n'est nullement limitatif mais est donné à titre d'illustration.

- Dans ces essais, les souches "IP", qui ont été utilisées, sont celles
25 qui ont été fournies par la Collection Nationale de Cultures de Micro-organismes (CNCM) gérée par l'Institut Pasteur à Paris.

Exemples 1-5

- On a consigné dans les tableaux Ia (couple CH_3CO_2H/CH_3CO_3H) et Ib (couple RCO_2H/RCO_3H) ci-après les formulations des
30 exemples (Ex 1- Ex 5) selon l'invention, des exemples comparatifs conformes à l'art antérieur sans composant d'argent (A1-A5) ou sans mélange RCO_3H/RCO_2H (B1-B5), la composition B4 du tableau Ib étant identique à celle de la composition B1 du tableau Ia, et l'eau présente dans ces formulations (non mentionnée dans lesdits tableaux Ia et Ib) représentant
35 le complément jusqu'à 100 % en poids.

TABLEAU Ia

Formulations (% en poids) des ingrédients autres que l'eau

PRODUIT	H ₂ O ₂	MELANGE CH ₃ CO ₂ H + CH ₃ CO ₃ H	AgNO ₃	H ₃ PO ₄	agent tensioactif (a)	agent anticorrosion (b)
Ex 1	8	4,8	0,008	0,008	0,04	0,032
A1	8	4,8	-	0,008	0,04	0,032
B1	8	-	0.008	0.008	0,04	0,032
Ex 2	8	5,6	0,005	0,005	0,04	0,032
A2	8	5,6	-	0,005	0,04	0,032
B2	8	-	0.005	0.005	0,04	0,032
Ex 3	7,75	4,5	0,002	0,004	0,02	0,02
A3	7,75	4,5	-	0,004	0,02	0,02
B3	7,75	-	0.002	0.004	0,02	0,02

Notes : voir tableau Ib

TABLEAU 1b

Formulations (% en poids) des ingrédients autres que l'eau

PRODUIT	H ₂ O ₂	MELANGE EtCO ₂ H + EtCO ₃ H	AgNO ₃	H ₃ PO ₄	agent tensioactif (a)	agent anticorrosion (b)
Ex 4	8	4,8	0,008	0,008	0,04	0,032
A4	8	4,8	-	0,008	0,04	0,032
B4 (c)	8	-	0,008	0,008	0,04	0,032
Ex 5	8	5,6	0,01	0,01	0,04	0,032
A5	8	5,6	-	0,01	0,04	0,032
B5	8	-	0,01	0,01	0,04	0,032

Notes

(a) : mélange alkylbenzènesulfonate de sodium/alkylsulfate d'ammonium 1/1 (p/p)

(b) : mélange acide hydroxyéthanedisphosphonique/acide diméthylaminométhanediphosphonique 1/3 (p/p)

(c) : B4 est identique à B1

Exemple 6

On a préparé une composition concentrée selon l'invention comprenant :

	H ₂ O ₂	50 % en poids
5	mélange CH ₃ CO ₂ H + CH ₃ CO ₃ H	30 % en poids
	AgNO ₃	0,05 % en poids
	H ₃ PO ₄	0,05 % en poids
	agent tensioactif	0,25 % en poids
	agent anticorrosion	0,20 % en poids
10	H ₂ O en complément jusqu'à	100 % en poids

Cette composition est diluée au moment de l'emploi, jusqu'à la concentration requise en H₂O₂.

Essais I

- La mesure des activités bactéricides, fongicides et sporicides des compositions selon l'invention a été entreprise comparativement avec les compositions de comparaison par nébulisation selon la norme française (telle que révisée en décembre 1989) AFNOR NF T 72 281, selon les conditions opératoires suivantes :

	Appareil nébulisateur	AEROBRUMEUR® type H
20	Débit	16 ml/m ³
	Quantité de produit à tester	540 ml
	Durée de diffusion du produit (i. e. composition) à tester	12 minutes
	Enceinte d'essai	
25	volume	33 m ³
	température	23-24°C
	humidité relative	85 % (début), 80 % (fin)
	Support	lames, porte objets pour bactériologie ou mycologie
30	Distance du support par rapport à la source	1,2 m
	Durée d'exposition du support	2 h
	Liquide de récupération	eau distillée stérile + TWEEN® 80 (à 0,5 % en poids)
35	Volume du liquide de récupération	100 ml

Volume de rinçage des membranes	100 ml
Nombre de rinçage	3

Les résultats obtenus ont été consignés dans les tableaux IIa à IIe
5 ci-après où figurent les concentrations des produits à tester (i.e. les
compositions Ex 1-Ex 5, A1-A5 et B1-B5) après dilution avec de l'eau
désionisée.

TABLEAU IIa

10

Souche	(1)	Ex I		A1		B1	
		dilution : 1/5		dilution : 1/5		dilution : 1/5	
		(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)
<i>Staphylococcus aureus</i> IP 52 154	$1,8 \times 10^6$	0	6,25	0	6,25	0	6,25
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> IP A22	$1,5 \times 10^6$	0	6,17	$1,9 \times 10$	4,90	$2,1 \times 10$	4,85
<i>Enterococcus faecium</i> IP 5 855	$1,6 \times 10^5$	0	5,20	10	4,20	9×10	3,25
<i>Mycobacterium smegmatis</i> IP 7 326	$1,3 \times 10^5$	0	5,11	2×10	3,81	$1,9 \times 10$	3,84
<i>Candida albicans</i> IP 1180 79	$1,9 \times 10^5$	0	5,27	$1,8 \times 10$	4,02	$1,5 \times 10$	4,10
<i>Penicillium verrucosum</i> IP 1186 79	$1,5 \times 10^5$	0	5,17	$2,3 \times 10^2$	2,81	$2,7 \times 10^2$	2,74
spores de <i>Bacillus subtilis</i> var. <i>Niger</i> IP 7 718 (a)	$3,9 \times 10^3$	0	3,59	$8,1 \times 10$	1,69	$8,4 \times 10$	1,67

Notes :

(1) nombre de germes (ou spores)/ml à l'instant $T=0$: i.e. $[S]_{T=0}$

(2) nombre de germes (ou spores)/ml à l'instant $T=2h$: i.e. $[S]_{T=2h}$

(3) activité germicide (ou sporicide) : i.e. $\Delta R = \log([S]_{T=0}) - \log([S]_{T=2h})$

TABLEAU IIb

5

Souche	(1)	Ex 2		A2		B2	
		dilution : 1/2		dilution 1/2		dilution : 1/2	
		(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)
<i>Staphylococcus aureus</i> IP 52 154	$1,9 \times 10^6$	0	6,27	0	6,27	0	6,27
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> IP A22	$1,5 \times 10^6$	0	6,17	0	6,17	0	6,17
<i>Enterococcus faecium</i> IP 5 855	$1,6 \times 10^5$	0	5,20	0	5,20	5	4,61
<i>Mycobacterium smegmatis</i> IP 7 326	$1,4 \times 10^5$	0	5,14	0	5,14	10	4,14
<i>Candida albicans</i> IP 1180 79	$1,9 \times 10^5$	0	5,27	5	4,58	10	4,27
<i>Penicillium verrucosum</i> IP 1186 79	$1,5 \times 10^5$	0	5,17	2×10^2	2,87	$2,3 \times 10^2$	2,81
spores de <i>Bacillus subtilis</i> var. <i>Niger</i> IP 7 718 (a)	$3,9 \times 10^3$	0	3,59	$4,8 \times 10$	1,91	$5,1 \times 10$	1,89

Notes :

(1) nombre de germes (ou spores)/ml à l'instant $T=0$: i.e. $|S|_{T=0}$

(2) nombre de germes (ou spores)/ml à l'instant $T=2h$: i.e. $|S|_{T=2h}$

(3) activité germicide (ou sporicide) : i.e. $\Delta R = \log(|S|_{T=0}) - \log(|S|_{T=2h})$

5

Souche	(1)	Ex 3		A3		B3	
		dilution : 1/10		dilution 1/10		dilution : 1/10	
		(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)
<i>Staphylococcus aureus</i> IP 52 154	$2,1 \times 10^6$	10	5,32	$1,1 \times 10^2$	4,28	$1,2 \times 10^2$	4,25
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> IP A22	$1,4 \times 10^6$	10	5,14	$3,5 \times 10$	3,60	$3,7 \times 10$	3,58
<i>Enterococcus faecium</i> IP 5 855	$1,3 \times 10^5$	0	5,11	10^2	3,11	$1,7 \times 10^2$	2,88
<i>Mycobacterium smegmatis</i> IP 7 326	$1,5 \times 10^5$	0	5,17	$1,9 \times 10^2$	2,89	$2,2 \times 10^2$	2,87
<i>Candida albicans</i> IP 1180 79	$1,7 \times 10^5$	10	4,23	$2,8 \times 10^2$	2,78	$3,1 \times 10^2$	2,73
<i>Penicillium verrucosum</i> IP 1186 79	$1,1 \times 10^5$	$1,3 \times 10$	3,82	$6,7 \times 10^2$	2,21	$1,1 \times 10^3$	2,00
spores de <i>Bacillus subtilis</i> var. <i>Niger</i> IP 7718 (a)	$4,2 \times 10^3$	0	3,62	$1,3 \times 10^2$	1,51	$1,9 \times 10^2$	1,34

Notes :

(1) nombre de germes (ou spores)/ml à l'instant $T=0$: i.e. $|S|_{T=0}$

(2) nombre de germes (ou spores)/ml à l'instant $T=2h$: i.e. $|S|_{T=2h}$

(3) activité germicide (ou sporicide) : i.e. $\Delta R = \log(|S|_{T=0}) - \log(|S|_{T=2h})$

5

Souche	(1)	Ex 4		A4		B4 = B1	
		dilution : 1/5		dilution 1/5		dilution : 1/5	
		(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)
<i>Staphylococcus aureus</i> IP 52 154	2×10^6	0	6,30	0	6,30	0	6,30
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> IP A22	$1,5 \times 10^6$	0	6,17	$2,11 \times 10$	4,85	$2,1 \times 10$	4,85
<i>Enterococcus faecium</i> IP 5 855	$1,6 \times 10^5$	0	5,20	$1,1 \times 10$	4,16	9×10	3,25
<i>Mycobacterium</i> <i>smegmatis</i> IP 7 326	$1,3 \times 10^5$	0	5,11	$2,2 \times 10$	3,77	$1,9 \times 10$	3,84
<i>Candida albicans</i> IP 1180 79	$1,8 \times 10^5$	0	5,25	$1,9 \times 10$	3,98	$1,5 \times 10$	4,08
<i>Penicillium verrucosum</i> IP 1186 79	$1,3 \times 10^5$	0	5,11	$2,7 \times 10^2$	2,68	$2,6 \times 10^2$	2,70
spores de <i>Bacillus</i> <i>subtilis</i> var. <i>Niger</i> IP 7718 (a)	$3,9 \times 10^3$	0	3,59	9×10	1,64	$8,4 \times 10$	1,67

Notes :

(1) nombre de germes (ou spores)/ml à l'instant $T=0$: i.e. $[S]_{T=0}$

(2) nombre de germes (ou spores)/ml à l'instant $T=2h$: i.e. $[S]_{T=2h}$

(3) activité germicide (ou sporicide) ; i.e. $\Delta R = \log([S]_{T=0}) - \log([S]_{T=2h})$

5

Souche	(1)	Ex 5		A5		B5	
		dilution : 1/10		dilution 1/10		dilution : 1/10	
		(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)
<i>Staphylococcus aureus</i> IP 52 154	$1,9 \times 10^6$	$1,1 \times 10$	5,16	$1,4 \times 10^2$	4,06	$1,1 \times 10^2$	4,16
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> IP A22	$1,5 \times 10^6$	10	5,17	$3,7 \times 10$	4,61	$1,5 \times 10$	4,00
<i>Enterococcus faecium</i> IP 5 855	$1,7 \times 10^5$	0	5,23	$1,2 \times 10^2$	3,16	$1,5 \times 10^2$	3,06
<i>Mycobacterium smegmatis</i> IP 7 326	$1,3 \times 10^5$	0	5,11	2×10^2	2,51	$1,7 \times 10^2$	2,88
<i>Candida albicans</i> IP 1180 79	$1,9 \times 10^5$	2	4,97	$3,1 \times 10^2$	2,00	3×10^3	2,80
<i>Penicillium verrucosum</i> IP 1186 79	$1,5 \times 10^5$	$1,1 \times 10$	4,13	$6,6 \times 10^2$	2,36	10^3	2,17
spores de <i>Bacillus subtilis</i> var. <i>Niger</i> IP 7 718 (a)	$4,1 \times 10^3$	0	3,61	$1,4 \times 10^2$	1,47	$1,8 \times 10^2$	1,36

Notes :

(1) nombre de germes (ou spores)/ml à l'instant $T=0$; i.e. $[S]_{T=0}$

(2) nombre de germes (ou spores)/ml à l'instant $T=2h$; i.e. $[S]_{T=2h}$

(3) activité germicide (ou sporicide) ; i.e. $\Delta R = \log([S]_{T=0}) - \log([S]_{T=2h})$

- Les résultats des tableaux IIa à IIe montrent que (i) à la différence des compositions A1-A5 et B1-B5, les compositions selon l'invention sont toutes fongicides vis-à-vis des souches de *Penicillium verrucosum*, quelle
- 5 que soit la dilution, et (ii) les compositions selon l'invention sont, à une dilution donnée, toujours plus efficaces que les compositions A1-A5 et B1-B5. Ces résultats illustrent par ailleurs la synergie de l'association H_2O_2 + mélange RCO_2H/RCO_3H + composant d'argent.

Essais II

- 10 Pour étudier l'activité antiparasitaire des compositions selon l'invention (Ex 1-Ex 5) on a fait appel à des parasites responsables de bilharzioses, à savoir des souches de *Schistosoma haematobium* (bilharziose vésicale) et de *Schistosoma mansoni* (bilharziose intestinale).

- 15 Dans des récipients à fond plat du type boîte de Pétri contenant chacun 90 ml de milieu nutritif et 8 à 10 larves de parasites à l'instant $T=0$, on introduit 10 ml des compositions à tester non diluées. On mesure le nombre de larves vivantes à l'instant $T=0,5h$.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III ci-après :

TABLEAU III

Produit	Nombre de larves vivantes			
	<i>Schistosoma haematobium</i>		<i>Schistosoma mansoni</i>	
	T=0	T=0,5 h	T=0	T=0,5 h
Ex1	10	0	8	0
A1	10	3	8	2
B1	10	3	8	3
Ex2	10	0	8	0
A2	10	3	8	2
B2	10	3	8	2
Ex3	8	0	8	0
A3	8	2	8	2
B3	8	2	8	3
Ex4	8	1	8	0
A4	8	2	8	2
B4	8	2	8	2
Ex5	8	0	8	0
A5	8	2	8	2
B5	8	2	8	3

- 5 Les résultats du tableau III mettent en évidence l'intérêt des compositions Ex 1-Ex 5 selon l'invention par rapport aux compositions A1-A5 et B1-B5, d'une part, et la synergie de l'association H_2O_2 + mélange RCO_2H/RCO_3H + composant d'argent, d'autre part.

Essais III

- 10 Des essais ont été entrepris selon la norme française AFNOR NF T 72 180 (telle que remaniée en décembre 1989) pour apprécier les propriétés virucides des compositions selon l'invention (Ex 1-Ex 5) par rapport aux compositions antérieures (A1-A5 et B1-B5). En bref, on met en contact les suspensions virales pendant 15, 30 et 60 minutes à 20°C avec
- 15 chaque composition (i.e. "produit") à tester diluée au moyen d'un tampon phosphate puis on mesure le titre de chaque suspension virale après avoir

arrêté l'activité virucide de ladite composition par dilution rapide, ou mieux, par tamisage moléculaire. Les témoins n'ont reçu que le tampon phosphate.

- Dans ces conditions opératoires, une composition à tester est dite virucide si elle diminue d'au moins 10 000 fois la population (i.e. réduction du titre viral d'une valeur d'au moins 4) du virus considéré par rapport aux essais témoins.

Les résultats obtenus (moyenne de 5 mesures) sont consignés dans les tableaux IVa, IVb et IVc ci-après, les souches virales utilisées étant les suivantes :

- 10 *Orthopoxvirus* (virus de la vaccine).
Adenovirus (adénovirus humain type 5) et
Poliovirus (virus poliomyélique 1, souche SABIN).

TABLEAU IVa
 Souche virale : *Orthopoxvirus*

Produit (dilution)	Titre viral, i.e. $\log_{10} ([S]_{T=x})$			
	T=0.25 h	T=0.5h	T=1h	Témoin T=1h
Ex1 (9/10)	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	7,82
A1 (9/10)	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	
B1 (9/10)	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	
Ex1 (1/2)	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	7,82
A1 (1/2)	5,21	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	
B1 (1/2)	6,12	4,15	$\leq 2,34$	
Ex1 (1/10)	3,14	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	7,82
A1 (1/10)	7,60	6,20	$\leq 2,34$	
B1 (1/10)	7,80	6,50	4,50	
Ex2 (9/10)	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	7,84
A2 (9/10)	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	
B2 (9/10)	$\leq 2,34$	4,15	$\leq 2,34$	
Ex2 (1/2)	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	7,84
A2 (1/2)	5,80	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	
B2 (1/2)	7,16	5,44	$\leq 2,34$	

TABLEAU IVa (suite)
Souche virale : Orthopoxvirus

Produit (dilution)	Titre viral. i.e. $\log_{10} ([S]_{T=x})$			
	T=0,25 h	T=0.5h	T=1h	Témoin T=1h
Ex2 (1/10)	3,36	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	7,84
A2 (1/10)	7,76	7,15	$\leq 2,34$	
B2 (1/10)	7,81	7,22	5,25	
Ex3 (1/2)	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	7,83
A3 (1/2)	5,88	3,30	$\leq 2,34$	
B3 (1/2)	7,50	6,20	$\leq 2,34$	
Ex3 (1/10)	3,42	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	7,83
A3 (1/10)	7,80	7,40	3,27	
B3 (1/10)	7,82	7,30	5,60	
Ex4 (1/2)	3,41	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	7,82
A4 (1/2)	7,30	5,50	4,36	
B4 (1/2)	6,12	4,15	$\leq 2,34$	
Ex4 (1/10)	3,31	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	7,82
A4 (1/10)	7,79	7,20	5,10	
B4 (1/10)	7,80	6,50	4,50	
Ex5 (9/10)	2,50	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	7,83
A5 (9/10)	2,66	7,20	5,10	
B5 (9/10)	2,73	6,50	4,50	
Ex5 (1/10)	3,29	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	7,83
A5 (1/10)	7,60	7,09	4,27	
B5 (1/10)	7,71	6,41	3,80	

TABLEAU IVb
Souche virale : Adenovirus

Produit (dilution)	Titre viral, i.e. $\log_{10} ([S]_{T=x})$			
	T=0,25 h	T=0,5h	T=1h	Témoins T=1h
Ex1 (9/10)	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	7,07
A1 (9/10)	4,66	4,35	4,06	
B1 (9/10)	4,41	4,04	3,71	
Ex1 (1/2)	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	7,07
A1 (1/2)	5,52	5,06	4,82	
B1 (1/2)	5,52	4,90	4,71	
Ex1 (1/10)	2,74	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	7,07
A1 (1/10)	7,17	5,98	5,36	
B1 (1/10)	6,26	5,49	5,05	

5

TABLEAU IVc
Souche virale : Poliovirus

Produit (dilution)	Titre viral, i.e. $\log_{10} ([S]_{T=x})$			
	T=0,25 h	T=0,5h	T=1h	Témoins T=1h
Ex1 (9/10)	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	8,44
A1 (9/10)	6,20	5,49	5,11	
B1 (9/10)	6,12	5,38	4,82	
Ex1 (1/2)	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	$\leq 2,34$	8,44
A1 (1/2)	6,97	6,31	5,72	
B1 (1/2)	6,63	5,47	5,14	
Ex1 (1/10)	3,64	2,81	$\leq 2,34$	8,44
A1 (1/10)	7,59	7,40	6,37	
B1 (1/10)	7,41	7,29	6,22	

Les résultats des tableaux IVa, IVb et IVc montrent que (i) seules les compositions selon l'invention sont virucides aux dilutions (9/10, 1/2 et 1/10) et durées de contact (0,25 h, 0,5 h et 1h) utilisées, et (ii) pour une dilution et une durée de contact données, les compositions selon l'invention
5 sont d'une manière générale plus actives que les compositions de l'art antérieur.

Essais IV

Des essais complémentaires ont été entrepris dans des exploitations agricoles expérimentales (bananeraie contaminée par le chancre
10 du bananier, *Colletotrichum musae*, d'une part, et verger contaminé par le chancre du pommier, *Nectria galligena*, d'autre part) avec les compositions selon l'invention (Ex 1-Ex 5) administrées par nébulisation.

On a ainsi pu sauver les arbres malades et protéger efficacement les arbres sains.

15 D'autres essais réalisés sur des récoltes stockées dans des silos ou des barquettes (céréales, tomates et raisins de table notamment) ont également permis de mettre en évidence la protection desdites récoltes vis-à-vis des germes usuels les détériorant.

Essais V

20 Des essais ont été entrepris avec la composition de l'exemple 6 en tant que produit d'hygiène pour la décontamination des baignoires de balnéothérapie en faisant appel à des souches bactériennes hospitalières usuelles (*Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas cepacia*, *Enterobacter agglomerans*, *Enterobacter cloacae*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus*
25 *cohnii*, *Staphylococcus aureus*). On a constaté qu'à une dilution finale d'utilisation de $5/10^7$, la composition de l'exemple 6 ainsi utilisée a un effet bactériostatique efficace pendant au moins 48h. A la même dilution finale les compositions comparatives ne comportant pas soit le composant AgNO_3 soit le mélange $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ se sont révélées inefficaces.

REVENDICATIONS

- 5 1. Composition aqueuse désinfectante, ladite composition, qui contient H_2O_2 , un mélange RCO_3H/RCO_2H où R est méthyle ou éthyle, et un composant d'argent, étant caractérisée en ce qu'elle comprend :
- (A) une quantité inférieure ou égale à 60 % en poids de H_2O_2 par rapport au poids total de ladite composition ;
- 10 (B) un mélange RCO_3H/RCO_2H où R est méthyle ou éthyle comme indiqué ci-dessus, ledit mélange intervenant selon une quantité telle que le rapport pondéral dudit mélange au peroxyde d'hydrogène soit compris entre 0,15/1 et 0,85/1 ;
- (C) un composant d'argent en tant que source d'ions Ag^+ , choisi
15 parmi l'ensemble constitué par les sels et complexes d'argent, ledit composant d'argent intervenant selon une quantité telle que le rapport pondéral dudit composant d'argent au peroxyde d'hydrogène soit compris entre 0,0005/1 et 0,015/1 ;
- (D) un agent stabilisant intervenant selon une quantité telle que le
20 rapport pondéral dudit agent stabilisant au peroxyde d'hydrogène soit compris entre 0,0005/1 et 0,025/1 ; et.
- de l'eau en complément jusqu'à 100 % en poids.
2. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un des composants choisis parmi l'ensemble
25 constitué par les
- (E) agent tensioactif ;
- (F) agent anticorrosion ; et.
- (G) parfum.
3. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le
30 rapport pondéral du composant d'argent au peroxyde d'hydrogène est compris entre 0,0008/1 et 0,005/1.
4. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport pondéral de l'agent stabilisant au peroxyde d'hydrogène est compris entre 0,0008/1 et 0,005/1.

5. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre

(E) un agent tensioactif selon une quantité telle que le rapport pondéral dudit agent tensioactif au peroxyde d'hydrogène soit compris entre 0,00005/l et 0,01/l et de préférence de l'ordre de 0,005/l ;

(F) un agent anticorrosion selon une quantité telle que le rapport pondéral dudit agent anticorrosion au peroxyde d'hydrogène soit compris entre 0,00005/l et 0,03/l et de préférence entre 0,001/l et 0,005/l ; et/ou.

(G) un parfum selon une quantité inférieure ou égale à celle de l'agent anticorrosion ci-dessus.

6. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend :

(A) 1,5 à 8 % en poids de H_2O_2 ;

(B) 0,75 à 5,6 % en poids d'un mélange de RCO_3H et de RCO_2H où R est éthyle ou mieux méthyle ;

(C) 0,0012 à 0,04 % en poids d'un composant d'argent choisi parmi les complexes et les sels d'argent en tant que source d'ions Ag^+ ;

(D) 0,0012 à 0,04 % en poids de H_3PO_4 ;

(E) le cas échéant 0,0075 à 0,04 % en poids d'agent tensioactif ;

(F) le cas échéant 0,003 à 0,04 % en poids d'agent anticorrosion ;

(G) le cas échéant un parfum ; et.

de l'eau distillée, déminéralisée ou désionisée en complément jusqu'à 100 % en poids.

7. Composition suivant la revendication 1 ou 6, caractérisée en ce qu'elle renferme

(A) 7,5-8 % en poids de H_2O_2 ;

(B) 4,5 à 4,8 % en poids d'un mélange $CH_3CO_3H + CH_3CO_2H$;

(C) 0,008 % en poids de $AgNO_3$;

(D) 0,008 % en poids de H_3PO_4 ; et

de l'eau distillée, déminéralisée ou désionisée en complément jusqu'à 100 % en poids.

8. Procédé pour la préparation d'une composition aqueuse désinfectante selon la revendication 1, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- 5 (1°) préparer une solution aqueuse du composant d'argent, qui intervient comme source d'ions Ag^+ ;
- (2°) introduire dans ladite solution résultante, ainsi obtenue, l'agent stabilisant ;
- (3°) introduire ladite solution résultante, ainsi obtenue, dans l'eau oxygénée ou introduire l'eau oxygénée dans ladite solution
10 résultante ;
- (4°) introduire dans ladite solution résultante, ainsi obtenue, une substance acide choisie parmi l'ensemble constitué par RCO_3H , RCO_2H et leurs mélanges $\text{RCO}_3\text{H} + \text{RCO}_2\text{H}$;
- (5°) laisser reposer ladite solution résultante, ainsi obtenue, jusqu'à ce
15 que l'équilibre $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{RCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{RCO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ soit établi ;
et,
- (6°) compléter jusqu'à 100 % en poids avec de l'eau.

9. Procédé suivant la revendication 8, pour la préparation d'une composition aqueuse désinfectante contenant 7,5 à 8 % en poids de H_2O_2
20 selon la revendication 7, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- (1°) préparer une solution de AgNO_3 dans une portion de la quantité d'eau totale requise pour réaliser ladite composition aqueuse désinfectante ;
- 25 (2°) introduire dans la solution résultante ainsi obtenue une solution aqueuse d'acide phosphorique contenant 85 % en poids de H_3PO_4 ;
- (3°) introduire la solution résultante, ainsi obtenue, dans une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène contenant 50 à 60 % en poids
30 de H_2O_2 , sous agitation, à une température comprise entre 0°C et 25°C et mieux à une température comprise entre 4°C et 15°C , et avec un débit d'introduction de la solution obtenue à l'étape (2°) compris entre 3 et 6 l/h ;
- (4°) introduire dans la solution résultante, ainsi obtenue, la substance
35 acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, sous agitation, à une température comprise

entre 0°C et 25°C et mieux à une température comprise entre 4°C et 15°C, et avec un débit d'introduction de la substance acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ compris entre 3 et 6 l/h ;

- 5 (5°) laisser reposer la solution résultante, ainsi obtenue, pendant 48 h, à l'obscurité, à une température comprise entre 0°C et 25°C et mieux à une température comprise entre 4°C et 15°C, pour que l'équilibre $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ s'établisse, et,
- 10 (6°) ajouter l'eau restante pour compléter jusqu'à 100 % en poids.
- 10 10. Utilisation de composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, notamment pour le traitement des enceintes closes, des surfaces de divers matériaux, des instruments, des aliments, des récoltes, des cultures de plein champ ou de serre, des réservoirs, des conduites et de l'eau de boisson, ladite utilisation étant caractérisée en ce qu'elle comprend :
- 15 (i) un traitement en surface ou en volume du produit à désinfecter ou décontaminer, à une température comprise entre 0°C et 50°C, de préférence à la température ambiante (RT) dans la plage de 10°C à 25°C, avec ladite composition aqueuse désinfectante éventuellement diluée, puis
- 20 (ii) le séchage dudit produit ainsi traité.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 507878
FR 9415193

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	GB-A-2 189 394 (SANOSIL AG) 28 Octobre 1987 * page 1, ligne 34 - page 2, ligne 33 *	1-10
A	US-A-3 702 298 (ZSOLDOS FRANK J JR ET AL) 7 Novembre 1972 * colonne 2, ligne 52 - colonne 3, ligne 1 *	1-10
A	WO-A-91 08981 (AQUACLEAR INT LTD) 27 Juin 1991 * page 5, alinéa 4 *	1-10
A	GB-A-2 257 630 (INTEROX CHEMICALS LTD) 20 Janvier 1993 * page 1, ligne 24 - page 4, ligne 33 *	1-10
A	WO-A-94 04167 (US GOVERNMENT) 3 Mars 1994 * page 6, ligne 34 - page 7, ligne 16 *	1-10
A	US-A-5 152 996 (COREY GARLAND G ET AL) 6 Octobre 1992 * le document en entier *	1-10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6)
		A01N
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
1 Septembre 1995		Lamers, W
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		